

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11273986 A**

(43) Date of publication of application: **08.10.99**

(51) Int. Cl.

**H01G 4/12**

**H01G 4/12**

**C04B 35/46**

(21) Application number: **10236736**

(22) Date of filing: **24.08.98**

(30) Priority: **20.01.98 JP 10 8418**

(71) Applicant: **MURATA MFG CO LTD**

(72) Inventor:  
**WADA NOBUYUKI**  
**IKEDA JUN**  
**HIRAMATSU TAKASHI**  
**HAMACHI YUKIO**

(54) **DIELECTRIC CERAMIC AND ITS MANUFACTURE  
AND LAMINATED CERAMIC ELECTRONIC PART  
AND ITS MANUFACTURE**

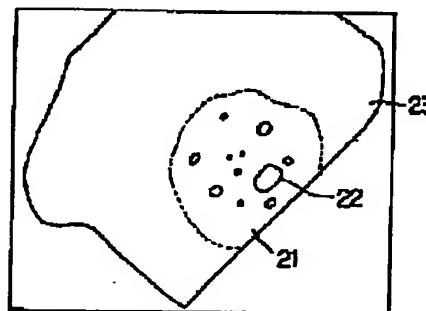
powder of the raw material) may be in the range from 0.90-1.2 at the time of burning.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a dielectric ceramic suitable for constituting a dielectric layer for a laminated ceramic capacitor or the like in which the temperature characteristic of an electrostatic capacity are satisfactory, and base metal such as nickel can be used as inside conductive materials, and burning can be attained in reducing atmosphere.

SOLUTION: This dielectric ceramic can be obtained by burning barium titanate-based powder in which the ratio of (c) axis/(a) axis of a perovskite structure is 1.003-1.010, and OH group quantity in a crystal lattice is 1 wt.% or less. It is desired that the barium titanate powder as raw material has the maximum grain size of 0.5  $\mu\text{m}$  or less, and the mean grain size of 0.1-0.3  $\mu\text{m}$ , and one power grain is constituted of a low crystalline part 21 and a high crystalline part 23 and the diameter of the low crystalline part 21 is 0.65 of the powder grain size or less. Moreover, conspicuous grain growth is suppressed so that a ratio R of (the mean grain size of the dielectric ceramic after burning)/(the mean grain size of the barium titanate



BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-273986

(43)公開日 平成11年(1999)10月8日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I
H 0 1 G 4/12	3 5 8	H 0 1 G 4/12 3 5 8
	3 6 4	3 6 4
C 0 4 B 35/46		C 0 4 B 35/46 D

審査請求 未請求 請求項の数30 O L (全 12 頁)

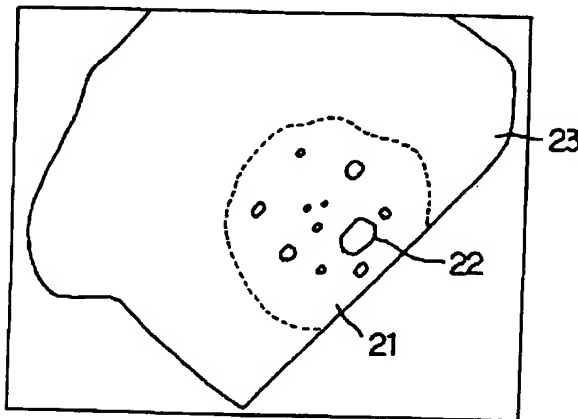
(21)出願番号	特願平10-236736	(71)出願人	000006231 株式会社村田製作所 京都府長岡京市天神二丁目26番10号
(22)出願日	平成10年(1998)8月24日	(72)発明者	和田 信之 京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式 会社村田製作所内
(31)優先権主張番号	特願平10-8418	(72)発明者	池田 潤 京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式 会社村田製作所内
(32)優先日	平10(1998)1月20日	(72)発明者	平松 隆 京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式 会社村田製作所内
(33)優先権主張国	日本 (J P)	(74)代理人	弁理士 小柴 雅昭 (外1名) 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 誘電体セラミックおよびその製造方法、ならびに、積層セラミック電子部品およびその製造方法

## (57)【要約】

【課題】 静電容量の温度特性が良好で、内部導体材料としてニッケル等の卑金属を用いることができ、還元性雰囲気中で焼成可能な、積層セラミックコンデンサ等のための誘電体層を構成するのに適した誘電体セラミックを提供する。

【解決手段】 ペロブスカイト構造のc軸/a軸比が1.003~1.010、結晶格子中のOH基量が1wt%以下のチタン酸バリウム系粉末を焼成して得られた、誘電体セラミック。好ましくは、原料のチタン酸バリウム系粉末は、最大粒径が0.5μm以下、平均粒径が0.1~0.3μm、1つの粉体粒子において、結晶性の低い部分21と高い部分23とからなり、結晶性の低い部分21の直径が粉体粒径の0.65未満で、さらに、焼成において、(焼成後の誘電体セラミックの平均粒径)/(原料のチタン酸バリウム系粉末の平均粒径)の比Rが0.90~1.2の範囲内にあるように、顕著な粒成長が抑制される。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ペロブスカイト構造のc軸/a軸比が1.003~1.010であり、結晶格子中のOH基量が1wt%以下のチタン酸バリウム系粉末を焼成して得られた、誘電体セラミック。

【請求項2】 前記チタン酸バリウム系粉末は、最大粒子径が0.5μm以下、平均粒子径が0.1~0.3μmである、請求項1に記載の誘電体セラミック。

【請求項3】 前記チタン酸バリウム系粉末は、1つの粉体粒子において、結晶性の低い部分と結晶性の高い部分とからなり、前記結晶性の低い部分の直径が粉体粒径の0.65未満である、請求項1または2に記載の誘電体セラミック。

【請求項4】 (当該誘電体セラミックの平均粒径)/ (前記チタン酸バリウム系粉末の平均粒径)の比をRとしたとき、Rは0.90~1.2の範囲内にある、請求項1ないし3のいずれかに記載の誘電体セラミック。

【請求項5】 当該誘電体セラミックの複数の粒子は、個々の粒子内で組成および結晶系が異なるコアシェル構造を示している、請求項1ないし4のいずれかに記載の誘電体セラミック。

【請求項6】 当該誘電体セラミックの複数の粒子は、個々の粒子内で一様な組成および結晶系を示している、請求項1ないし4のいずれかに記載の誘電体セラミック。

【請求項7】 ペロブスカイト構造のc軸/a軸比が1.003~1.010であり、結晶格子中のOH基量が1wt%以下のチタン酸バリウム系粉末を用意する工程と、

前記チタン酸バリウム系粉末を焼成する工程とを備える、誘電体セラミックの製造方法。

【請求項8】 前記チタン酸バリウム系粉末を用意する工程において、最大粒子径が0.5μm以下、平均粒子径が0.1~0.3μmであるチタン酸バリウム系粉末が用意される、請求項7に記載の誘電体セラミックの製造方法。

【請求項9】 前記チタン酸バリウム系粉末を用意する工程において、1つの粉体粒子において、結晶性の低い部分と結晶性の高い部分とからなり、前記結晶性の低い部分の直径が粉体粒径の0.65未満である、チタン酸バリウム系粉末が用意される、請求項7または8に記載の誘電体セラミックの製造方法。

【請求項10】 (焼成後の前記誘電体セラミックの平均粒径)/ (用意される前記チタン酸バリウム系粉末の平均粒径)の比をRとしたとき、前記焼成する工程において、Rは0.90~1.2の範囲内にあるように制御される、請求項7ないし9のいずれかに記載の誘電体セラミックの製造方法。

【請求項11】 焼成後の前記誘電体セラミックの複数の粒子は、個々の粒子内で組成および結晶系が異なるコ

アシェル構造を示すようにされる、請求項7ないし10のいずれかに記載の誘電体セラミックの製造方法。

【請求項12】 焼成後の前記誘電体セラミックの複数の粒子は、個々の粒子内で一様な組成および結晶系を示すようにされる、請求項7ないし10のいずれかに記載の誘電体セラミックの製造方法。

【請求項13】 複数の積層された誘電体セラミック層と、前記誘電体セラミック層間の特定の界面に沿って形成された内部導体とを含む、積層体を備える、積層セラミック電子部品であって、

前記誘電体セラミック層が、ペロブスカイト構造のc軸/a軸比が1.003~1.010であり、結晶格子中のOH基量が1wt%以下のチタン酸バリウム系粉末を焼成して得られた、誘電体セラミックからなる、積層セラミック電子部品。

【請求項14】 前記チタン酸バリウム系粉末は、最大粒子径が0.5μm以下、平均粒子径が0.1~0.3μmである、請求項13に記載の積層セラミック電子部品。

【請求項15】 前記チタン酸バリウム系粉末は、1つの粉体粒子において、結晶性の低い部分と結晶性の高い部分とからなり、前記結晶性の低い部分の直径が粉体粒径の0.65未満である、請求項13または14に記載の誘電体セラミック。

【請求項16】 (前記誘電体セラミックの平均粒径)/ (前記チタン酸バリウム系粉末の平均粒径)の比をRとしたとき、Rは0.90~1.2の範囲内にある、請求項13ないし15のいずれかに記載の積層セラミック電子部品。

【請求項17】 前記誘電体セラミックの複数の粒子は、個々の粒子内で組成および結晶系が異なるコアシェル構造を示している、請求項13ないし16のいずれかに記載の積層セラミック電子部品。

【請求項18】 前記誘電体セラミックの複数の粒子は、個々の粒子内で一様な組成および結晶系を示している、請求項13ないし16のいずれかに記載の積層セラミック電子部品。

【請求項19】 前記内部導体は、卑金属を含む、請求項13ないし18のいずれかに記載の積層セラミック電子部品。

【請求項20】 前記内部導体は、ニッケルまたはニッケル合金を含む、請求項19に記載の積層セラミック電子部品。

【請求項21】 前記積層体の端面上の互いに異なる位置に設けられる複数の外部電極をさらに備え、複数の前記内部導体は、いずれかの前記外部電極に電気的に接続されるように、それぞれの端縁を前記端面に露出させた状態でそれぞれ形成されている、請求項13ないし20のいずれかに記載の積層セラミック電子部品。

【請求項22】 ペロブスカイト構造のc軸/a軸比が

1. 003~1.010であり、結晶格子中のOH基量が1wt%以下のチタン酸バリウム系粉末を用意する工程と、

前記チタン酸バリウム系粉末を含む複数のセラミックグリーンシートと、前記セラミックグリーンシート間の特定の界面に沿って形成された内部導体とを積層した、積層体を作製する工程と、

前記チタン酸バリウム系粉末を焼結させて誘電体セラミックとするように、前記積層体を焼成する工程とを備える、積層セラミック電子部品の製造方法。

【請求項23】 前記チタン酸バリウム系粉末を用意する工程において、最大粒子径が $0.5\mu\text{m}$ 以下、平均粒子径が $0.1\sim0.3\mu\text{m}$ であるチタン酸バリウム系粉末が用意される、請求項22に記載の積層セラミック電子部品の製造方法。

【請求項24】 前記チタン酸バリウム系粉末を用意する工程において、1つの粉体粒子において、結晶性の低い部分と結晶性の高い部分とからなり、前記結晶性の低い部分の直径が粉体粒径の $0.65$ 未満である、チタン酸バリウム系粉末が用意される、請求項22または23に記載の積層セラミック電子部品の製造方法。

【請求項25】 (焼成後の前記誘電体セラミックの平均粒径) / (用意される前記チタン酸バリウム系粉末の平均粒径) の比を $R$ としたとき、前記焼成する工程において、 $R$ は $0.90\sim1.2$ の範囲内にあるように制御される、請求項22ないし24のいずれかに記載の積層セラミック電子部品の製造方法。

【請求項26】 焼成後の前記誘電体セラミックの複数の粒子は、個々の粒子内で組成および結晶系が異なるコアシェル構造を示すようにされる、請求項22ないし25のいずれかに記載の積層セラミック電子部品の製造方法。

【請求項27】 焼成後の前記誘電体セラミックの複数の粒子は、個々の粒子内で一様な組成および結晶系を示すようにされる、請求項22ないし25のいずれかに記載の積層セラミック電子部品の製造方法。

【請求項28】 前記内部導体は、卑金属を含む、請求項22ないし27のいずれかに記載の積層セラミック電子部品の製造方法。

【請求項29】 前記内部導体は、ニッケルまたはニッケル合金を含む、請求項28に記載の積層セラミック電子部品の製造方法。

【請求項30】 前記積層体を作製する工程は、それぞれの端縁を前記積層体の端面に露出させた状態で、複数の前記内部導体を前記セラミックグリーンシート間の特定の界面に沿ってそれぞれ形成する工程を備え、さらに、各前記内部導体の露出した前記端縁にそれぞれ電気的に接続されるように前記積層体の前記端面上に複数の外部電極を形成する工程を備える、請求項22ないし29のいずれかに記載の積層セラミック電子部品の製造方

法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、たとえばニッケルまたはニッケル合金のような卑金属からなる内部導体を有する積層セラミックコンデンサのような積層セラミック電子部品において有利に用いられる誘電体セラミックおよびその製造方法、ならびに、この誘電体セラミックを用いて構成された積層セラミック電子部品およびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】積層セラミック電子部品の小型化および低コスト化が進んでいる。その一手段として、これまで、セラミック層の薄層化および内部導体の卑金属化が進められている。たとえば、積層セラミック電子部品の1つである積層セラミックコンデンサにおいては、誘電体セラミック層の厚みは $3\mu\text{m}$ 近くまで薄層化が進行し、また、内部導体すなわち内部電極のための材料としても、Cu、Niなどの卑金属が使用されるようになって

【0003】ところが、このようにセラミック層が薄層化してくると、セラミック層にかかる電界が高くなり、電界による誘電率の変化が大きい誘電体をセラミック層として使用することには問題がある。また、セラミック層の厚み方向でのセラミック粒子数が少なくなり、信頼性にも問題が生じてくる。

【0004】このような状況に対応するため、セラミック粒子径を小さくすることによって、誘電体セラミック層の厚み方向でのセラミック粒子数を増やし、それによって、信頼性を高めることを可能としたセラミック材料が、たとえば、特開平9-241074号公報および特開平9-241075号公報において提案されている。このようにセラミック粒子径を制御することで、誘電率の電界による変化あるいは温度による変化を小さくすることが可能になる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述した従来技術では、誘電体セラミック層の厚みが $1\mu\text{m}$ 程度あるいはそれよりも薄くなると、信頼性は維持されるものの、誘電率の温度特性の変化率が大きくなり、誘電率の温度特性の安定したものを再現性良く生産するのが難しくなっている。また、誘電率の安定した温度特性を確保しようとする必要があり、得られた積層セラミック電子部品の定格電圧を下げる必要がある。このため、上述した従来技術に頼る限り、積層セラミック電子部品において、 $1\mu\text{m}$ 以下のような薄層化を図ることは、困難または不可能である。

【0006】そこで、この発明の目的は、 $1\mu\text{m}$ 程度あるいはそれよりも薄いセラミック層を備える積層セラミック電子部品において有利に用いられ得る、誘電体セラ

ミックおよびその製造方法、ならびに、このような誘電体セラミックを用いて構成された積層セラミック電子部品およびその製造方法を提供しようとするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】この発明に係る誘電体セラミックは、ペロブスカイト構造のc軸/a軸比が1.003~1.010であり、結晶格子中のOH基量が1wt%以下のチタン酸バリウム系粉末を焼成して得られたものである。

【0008】また、この発明に係る誘電体セラミックの製造方法は、上述したペロブスカイト構造のc軸/a軸比が1.003~1.010であり、結晶格子中のOH基量が1wt%以下のチタン酸バリウム系粉末を用意する工程と、このチタン酸バリウム系粉末を焼成する工程とを備えている。

【0009】なお、上述のOH基量は、試料を熱重量分析し、150℃以上の温度での減量値に基づいて求めたものである。

【0010】好ましくは、上述のチタン酸バリウム系粉末は、最大粒子径が0.5μm以下、平均粒子径が0.1~0.3μmとされる。

【0011】また、好ましくは、上述のチタン酸バリウム系粉末は、1つの粉体粒子において、結晶性の低い部分と結晶性の高い部分とからなり、結晶性の低い部分の直径が粉体粒径の0.65未満とされる。図2に示すチタン酸バリウム系粉末の透過型電子顕微鏡写真および図3に示すその説明図に見られるように、ここで言う結晶性の低い部分21とは、空隙22などの格子欠陥を多く含む領域のことであり、他方、結晶性の高い部分23とは、このような欠陥を含まない領域のことであり、

【0012】また、好ましくは、(焼成後の誘電体セラミックの平均粒径)/(用意されるチタン酸バリウム系粉末の平均粒径)の比をRとしたとき、Rは0.90~1.2の範囲内にあるように選ばれる。

【0013】この発明に係る誘電体セラミックの複数の粒子は、個々の粒子内で組成および結晶系が異なるコアシェル構造を示している場合も、個々の粒子内で一様な組成および結晶系を示している場合もある。

【0014】ここで言う結晶系とは、ペロブスカイト結晶の晶系のことであり、ペロブスカイト構造におけるc軸/a軸比が1の立方晶であるか、c軸/a軸比が1以上の正方晶であるかのことであり、

【0015】この発明は、また、複数の積層された誘電体セラミック層と、これら誘電体セラミック層間の特定の界面に沿って形成された内部導体とを含む、積層体を備える、積層セラミック電子部品およびその製造方法にも向けられる。

【0016】より詳細には、積層セラミック電子部品に備える誘電体セラミック層が、ペロブスカイト構造のc軸/a軸比が1.003~1.010であり、結晶格子

中のOH基量が1wt%以下のチタン酸バリウム系粉末を焼成して得られた、誘電体セラミックから構成される。

【0017】上述した積層セラミック電子部品において、内部導体は、好ましくは、ニッケルまたはニッケル合金のような卑金属を含む。

【0018】また、積層セラミック電子部品は、積層体の端面上の互いに異なる位置に設けられる複数の外部電極をさらに備えていてもよく、この場合には、複数の内部導体は、いずれかの外部電極に電気的に接続されるように、それぞれの端縁を端面に露出させた状態でそれぞれ形成されている。このような構成は、典型的には、積層セラミックコンデンサにおいて適用される。

【0019】

【発明の実施の形態】この発明において用いられるチタン酸バリウム系粉末は、一般式： $(Ba_{1-x}X_x)$

$(Ti_{1-y}Y_y)O_3$ で示される組成を有している。より特定の組成については、特に限定されるものではない。たとえば、Xとしては、Caおよび希土類元素の単体あるいはそれらの2種以上を含むものでもよい。また、Yとしては、Zr、Mnなどの単体あるいはそれらの2種以上を含むものでもよい。また、mは、チタン酸バリウム系粉末の組成にもよるが、一般的に、1.000~1.035の範囲であることが、非還元性の誘電体セラミックを得るには好ましい。

【0020】チタン酸バリウム系粉末は、ペロブスカイト構造のc軸/a軸比が1.003~1.010であり、結晶格子中のOH基量が1wt%以下であり、かつ、最大粒子径が0.5μm以下であって、平均粒子径が0.1~0.3μmであるものが有利に用いられる。このようなチタン酸バリウム系粉末は、水熱合成法、加水分解法、あるいはゾルゲル法などの湿式合成法で得られたチタン酸バリウム系粉末を熱処理して得ることができる。あるいは、チタン酸バリウム系粉末を構成する各種元素の炭酸物、酸化物等を混合して熱処理し、合成させる固相法を用いることもできる。

【0021】上述した熱処理においては、c軸/a軸比が1.003~1.010といった高い値になるように、あまり粒成長させない熱処理条件が設定される。たとえば、熱処理時にH<sub>2</sub>Oを含む雰囲気中で熱処理することが効果的であり、また、温度、時間の調整でも可能である。固相法の場合には、合成後の合成粉末の解砕条件によってc軸/a軸比が低下することがあるので、その解砕条件を調整しなければならない。

【0022】また、上述した熱処理後において、図2および図3に示す、チタン酸バリウム系粉末は、1つの粉体粒子において、結晶性の低い部分21の直径比、すなわち、粉体粒径に対する結晶性の低い部分21の直径が、0.65未満となるように設定される。このような直径比は、たとえば、熱処理時の昇温速度を1℃/分以下にすることなどによって得ることができる。

【0023】このように用意されたチタン酸バリウム系粉末の平均粒径と焼成後の誘電体セラミックの平均粒径との関係、すなわち、(焼成後の誘電体セラミックの平均粒径) / (用意されたチタン酸バリウム系粉末の平均粒径) の比をRとしたとき、このRは、0.90~1.2の範囲内にすることが好ましい。言い換えると、セラミック焼結時に顕著な粒成長が生じないようにすることが好ましく、そのため、チタン酸バリウム系粉末には、たとえばMnおよび/またはMg成分あるいはSiを主成分とする焼結助材などが添加される。これらの添加物は、一般的には、酸化物粉末あるいは炭酸化物粉末の形態でチタン酸バリウム系粉末に混合する方法によって添加される。あるいは、これら添加物成分を含む溶液をチタン酸バリウム系粉末の表面に付与し、熱処理する方法も可能である。

【0024】このようなチタン酸バリウム系粉末を焼成することによって誘電体セラミックが得られるが、この誘電体セラミックは、積層セラミック電子部品、たとえば、図1に示すような積層セラミックコンデンサ1において用いられる。

【0025】図1を参照して、積層セラミックコンデンサ1は、複数の積層された誘電体セラミック層2を有する積層体3と、この積層体3の第1および第2の端面4および5上にそれぞれ設けられる第1および第2の外部電極6および7とを備える。積層セラミックコンデンサ1は、全体として直方体形状のチップタイプの電子部品を構成する。

【0026】積層体3の内部には、内部導体としての第1の内部電極8と第2の内部電極9とが交互に配置される。第1の内部電極8は、第1の外部電極6に電気的に接続されるように、各端縁を第1の端面4に露出させた状態で誘電体セラミック層2間の特定の複数の界面に沿ってそれぞれ形成され、第2の内部電極9は、第2の外部電極7に電気的に接続されるように、各端縁を第2の端面5に露出させた状態で誘電体セラミック層2間の特定の複数の界面に沿ってそれぞれ形成される。

【0027】このような積層セラミックコンデンサ1において、その積層体3に備える誘電体セラミック層2が、前述したような誘電体セラミックから構成される。

【0028】この積層セラミックコンデンサ1を製造するため、出発原料として、チタン酸バリウムなどの主成分と特性改質などを目的とした添加材とが用意され、これらは、所定量秤量し湿式混合して混合粉とされる。

【0029】次いで、上述の混合粉に有機バインダおよび溶媒を添加することによって、スラリーが調製され、このスラリーを用いて、誘電体セラミック層2となるセラミックグリーンシートが作製される。

【0030】次いで、特定のセラミックグリーンシート上に、内部電極8および9となるべき導電性ペースト膜が形成される。この導電性ペースト膜は、たとえば、ニ

ッケル、銅などの卑金属またはその合金を含み、スクリーン印刷法、蒸着法、めっき法などによって形成される。

【0031】次いで、上述のように導電性ペースト膜を形成したセラミックグリーンシートを含む複数のセラミックグリーンシートが積層され、プレスされた後、必要に応じてカットされる。このようにして、複数のセラミックグリーンシート、およびセラミックグリーンシート間の特定の界面に沿ってそれぞれ形成された複数の内部電極8および9を積層したものであって、内部電極8および9の各端縁を端面4または5に露出させている、生の状態の積層体3が作製される。

【0032】次いで、この積層体3は還元性雰囲気下で焼成され、チタン酸バリウム系粉末は誘電体セラミックとされる。このとき、前述した粒径比Rは、0.90≤R≤1.2の範囲内にるように制御される。

【0033】次いで、焼成された積層体3における第1および第2の内部電極8および9の露出した各端縁にそれぞれ電気的に接続されるように、積層体3の第1および第2の端面4および5上に、それぞれ、第1および第2の外部電極6および7が形成される。

【0034】外部電極6および7の材料組成は、特に限定されるものではない。具体的には、内部電極8および9と同じ材料を使用することができる。また、たとえば、Ag、Pd、Ag-Pd、Cu、Cu合金などの種々の導電性金属粉末の焼結層、または、上記導電性金属粉末とB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Li<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>-BaO系、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-BaO系、Li<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>-BaO系、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-ZnO系などの種々のガラスフリットとを配合した焼結層によって構成されることができる。このような外部電極6および7の材料組成は、積層セラミックコンデンサ1の用途、使用場所などを考慮して適宜選択される。

【0035】なお、外部電極6および7は、前述のように、その材料となる金属粉末ペーストを焼成後の積層体3上に塗布して焼き付けることによって形成されてもよいが、焼成前の積層体3上に塗布して、積層体3の焼成と同時に焼き付けることによって形成されるようにしてもよい。

【0036】その後、必要に応じて、外部電極6および7は、Ni、Cu、Ni-Cu合金等からなるめっき層10および11によってそれぞれ被覆される。また、さらに、これらめっき層10および11上に、半田、錫等からなる第2のめっき層12および13が形成されてもよい。

【0037】次に、この発明をより具体的な実施例に基づき説明する。なお、言うまでもないが、この発明の範囲内における実施可能な形態は、このような実施例のみに限定されるものではない。

【0038】

【実施例】この実施例において作製しようとする積層セラミックコンデンサは、図1に示すような構造の積層セラミックコンデンサ1である。

【0039】まず、以下の表1に示すような組成を有するチタン酸バリウム系原料を加水分解法で調製した。得られた原料粉末は、粒子径が50～70nmであり、ペロブスカイト構造の格子中に多くのOH基を含む立方晶を示す粉末であった。これを、H<sub>2</sub>Oを含有する雰囲気\*

\*下での熱処理など、種々の熱処理条件で熱処理することによって、表1に示すように、種々の「c/a」（c軸/a軸比）、「平均粒径」、「最大粒径」、「OH基量」および「直径比」を有するチタン酸バリウム系粉末A～Nを得た。これら熱処理によって生成した粉末の凝集は、熱処理後において、解砕した。

【0040】

【表1】

BaTiO <sub>3</sub> 系 粉末の種類	(Ba <sub>1-x</sub> Ca <sub>x</sub> ) <sub>2</sub> TiO <sub>3</sub>		c/a	平均粒径 (μm)	最大粒径 (μm)	OH基量 (%)	直径比
	x	m					
A*	0.00	1.005	1.002	0.07	0.20	1.40	0.8
B*	0.00	1.005	1.005	0.09	0.25	1.20	0.7
C	0.00	1.015	1.005	0.13	0.30	0.60	0.4
D	0.00	1.015	1.007	0.20	0.40	0.20	0.2
E	0.00	1.015	1.009	0.25	0.45	0.10	0.1
F*	0.00	1.015	1.011	0.25	0.50	0.10以下	0.1
G*	0.00	1.015	1.009	0.35	0.50	0.10以下	0.1以下
H*	0.00	1.015	1.009	0.25	0.70	0.10以下	0.1
I	0.05	1.010	1.005	0.15	0.30	0.80	0.4
J*	0.05	1.010	1.002	0.15	0.30	0.90	0.7
K	0.10	1.015	1.009	0.25	0.45	0.20	0.1
L*	0.10	1.015	1.011	0.25	0.45	0.10以下	0.1
M*	0.10	1.010	1.007	0.35	0.60	0.10以下	0.1以下
N*	0.10	1.010	1.005	0.15	0.30	0.85	0.7

なお、表1に示す「c/a」は、チタン酸バリウム系粉末のX線回折を行なうことによって求めた。すなわち、X線回折を行ない、その結果をリートベルト解析してX線プロファイルのフィッティングを行なうことによって精密化して格子定数を求めた。また、「平均粒径」および「最大粒径」は、チタン酸バリウム系粉末を走査型電子顕微鏡で観察することによって求めた。また、「OH基量」は、チタン酸バリウム系粉末の熱重量分析を行ない、150℃以上の温度での減量値から求めた。

【0041】また、表1に示す「直径比」は、結晶性の低い部分の粉末直径に対する直径比であり、粉末を薄膜状にカット加工し、透過型電子顕微鏡で観察することによって求めた。なお、粉末を薄膜状にカット加工した場合、粉末のカットする場所によって、粉末粒子径および粉末内に存在する結晶性の低い部分の直径が異なる。特に、結晶性の低い部分は、粉末粒子の中心に存在するとは限らないので、薄膜状の試料を得るためのカットの場所によって、その大きさが異なって観察されてしまう。したがって、ここでは、走査型電子顕微鏡で確認された粒子径に近い粒子径を持った粒子を選びながら、そのような粒子について観察を行なうとともに、この観察を1

0個以上の粒子について行なうことにより、直径比の平均を求めるようにした。

【0042】表1に示す「BaTiO<sub>3</sub>系粉末の種類」において、A～Hは、原料組成の(Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>における「x」が「0.00」であるのでCaを含有せず、他方、I～Nは、「x」が「0.05」または「0.10」であるのでCaを含有している。

【0043】また、表1に示したチタン酸バリウム系粉末に添加されるべき添加物を、以下の表2または表3に示すように、用意した。より詳細には、表2に示す試料1～17に対しては、上述した種類A～HのいずれかであるBaTiO<sub>3</sub>に添加されるべき添加物として、Re（Reは、Gd、Dy、HoおよびErのいずれか）、MgおよびMn、ならびにSiを主成分とする焼結助剤が用意された。他方、表3に示す試料18～29に対しては、上述した種類I～Nのいずれかである(Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>に添加されるべき添加物として、MgおよびMn、ならびに(Si, Ti)-Baを主成分とする焼結助剤が用意された。

【0044】

【表2】

試料 番号	BaTiO <sub>3</sub> +αRe+βMg+γMn							Si 焼結助剤 (モル部)
	BaTiO <sub>3</sub> の種類	α (モル部)				β (モル部)	γ (モル部)	
		Gd	Dy	Ho	Er			
1	A		0.02			0.020	0.005	3
2	B		0.02			0.020	0.005	2
3	B		0.02			0.020	0.005	4
4	C		0.02			0.020	0.005	3
5	C		0.02			0.020	0.010	3
6	C	0.02				0.015	0.005	3
7	C			0.02		0.015	0.005	4
8	C		0.02			0.010	0.020	6
9	D		0.02			0.010	0.005	2
10	D				0.02	0.020	0.005	3
11	E		0.02			0.010	0.005	3
12	E		0.02			0.020	0.005	3
13	E		0.02			0.010	0.005	3
14	E		0.02			0.010	0.005	4
15	F		0.02			0.010	0.005	4
16	G		0.02			0.010	0.005	4
17	H		0.02			0.010	0.005	4

【0045】

【表3】

試料 番号	(Ba <sub>1-x</sub> Ca <sub>x</sub> )TiO <sub>3</sub> +βMg+γMn			(Si, Ti)-Ba 焼結助剤 (モル部)
	BaTiO <sub>3</sub> の種類	β (モル部)	γ (モル部)	
18	I	0.02	0.005	2
19	I	0.02	0.005	2
20	I	0.02	0.005	4
21	I	0.02	0.005	6
22	J	0.02	0.005	2
23	J	0.02	0.005	3
24	K	0.01	0.003	2
25	K	0.01	0.003	2
26	K	0.01	0.003	6
27	L	0.01	0.003	2
28	M	0.01	0.003	4
29	N	0.02	0.005	4

表2および表3に示した各添加物は、それぞれ、有機溶媒に可溶なアルコキシド化合物として、有機溶剤中に分散させたチタン酸バリウム系粉末に添加した。より詳細には、試料1～17においては、表2に示すような「BaTiO<sub>3</sub>

【0046】+αRe+βMg+γMn」におけるモル部「α」、「β」および「γ」、ならびに「Si焼結助剤」のモル部となるように、各添加物をチタン酸バリウム系粉末に添加した。他方、試料18～29においては、表3に示すような「(Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)TiO<sub>3</sub>+βMg+γMn」におけるモル部「β」および「γ」、ならびに「(Si, Ti)-Ba焼結助剤」のモル部となるように、各添加物をチタン酸バリウム系粉末に添加した。

【0047】なお、上述した各添加物を有機溶媒に可溶な状態とするため、アルコキシドとする他、アセチルアセトネートまたは金属石鹸のような化合物としてもよ

い。

【0048】得られたスラリーは、有機溶剤を蒸発乾燥し、さらに熱処理をすることで有機成分を除去した。

【0049】次に、上述のように各添加物が添加されたチタン酸バリウム系粉末の各試料にポリビニルブチラール系バインダおよびエタノール等の有機溶剤を加えて、ボールミルにより湿式混合し、セラミックスラリーを調製した。このセラミックスラリーをドクターブレード法によりシート成形し、厚み1.5μmの矩形のグリーンシートを得た。次に、このセラミックグリーンシート上に、Niを主体とする導電性ペーストを印刷し、内部電極を構成するための導電性ペースト膜を形成した。

【0050】次いで、セラミックグリーンシートを、上述の導電性ペースト膜の引き出されている側が互い違いとなるように複数枚積層し、積層体を得た。この積層体を、N<sub>2</sub>雰囲気中にて350℃の温度に加熱し、バインダを燃焼させた後、酸素分圧10<sup>-9</sup>～10<sup>-12</sup>MPaの



H<sub>2</sub> - N<sub>2</sub> - H<sub>2</sub> Oガスからなる還元性雰囲気中において表4に示す温度で2時間焼成した。

【0051】焼成後の積層体の両端面にB<sub>2</sub> O<sub>3</sub> - L i<sub>2</sub> O - S i O<sub>2</sub> - B a O系のガラスフリットを含有する銀ペーストを塗布し、N<sub>2</sub> 雰囲気中において600℃の温度で焼き付け、内部電極と電氣的に接続された外部電極を形成した。

【0052】このようにして得られた積層セラミックコンデンサの外形寸法は、幅が5.0mm、長さが5.7mm、厚さが2.4mmであり、内部電極間に介在する誘電体セラミック層の厚みは1μmであった。また、有効誘電体セラミック層の総数は5であり、1層当たりの対向電極の面積は16.3×10<sup>-6</sup>m<sup>2</sup>であった。

【0053】これら得られた試料について電氣的特性を測定した。

【0054】静電容量(C)および誘電損失(tan δ)は自動ブリッジ式測定器を用い、JIS規格5102に従って測定し、得られた静電容量から誘電率(ε)を算出した。

【0055】また、絶縁抵抗(R)を測定するために、絶縁抵抗計を用い、10Vの直流電圧を2分間印加して25℃での絶縁抵抗(R)を求め、比抵抗を算出した。

【0056】温度変化に対する静電容量の変化率につい

ては、20℃での静電容量を基準とした-25℃~+85℃の範囲での変化率(ΔC/C<sub>20</sub>)と、25℃での静電容量を基準とした-55℃~+125℃の範囲での変化率(ΔC/C<sub>25</sub>)とを示した。

【0057】また、高温負荷試験として、温度150℃にて直流電圧を10V印加して、その絶縁抵抗の経時変化を測定した。なお、高温負荷試験は、各試料の絶縁抵抗値(R)が10<sup>5</sup>Ω以下になったときを故障とし、平均寿命時間を評価した。

10 【0058】さらに、絶縁破壊電圧は、昇圧速度100V/秒でDC電圧をそれぞれ印加し、破壊電圧を測定した。

【0059】また、得られた積層セラミックコンデンサに含まれる誘電体セラミックの平均粒径を、積層体の断面研磨面を化学エッチングし、走査型電子顕微鏡で観察することによって求め、この結果および前述した表1に示す出発原料の平均粒径から、(誘電体セラミックの平均粒径)/(出発原料の粉末の平均粒径)の粒径比Rを求めた。

20 【0060】以上の各結果が、表4に示されている。

【0061】

【表4】

試料 番号	焼成 温度 (℃)	軸比 R	厚さ (mm)	誘電率 tanδ (%)	容量率 ΔC% DC3kV/mm (%)	容量率変化率		厚さ log <sub>10</sub> (0.01mm)	絶縁抵抗 DC (kV/mm)	平均寿命 (h)
						ΔC/C <sub>10</sub> +85℃ (%)	ΔC/C <sub>25</sub> +125℃ (%)			
1*	1100	1.30	1300	1.8	-6.0	-12.6	-30.7	13.1	7.6	9.6
2*	1100	1.05	1530	2.3	-8.0	-10.5	-18.9	13.1	8.4	2.5
3*	1100	1.55	1470	2.1	-24.6	-5.6	-40.8	12.9	8.8	5.4
4*	1100	0.80	1160	2.7	-6.5	-11.6	-20.5	13.1	7.8	8.6
5	1150	1.05	1680	2.4	-9.0	-7.5	-12.6	13.1	8.8	9.3
6	1150	1.10	1750	2.3	-8.8	-7.6	-11.5	13.1	8.4	9.0
7	1150	1.18	1720	2.4	-10.2	-7.5	-12.4	13.1	8.6	9.2
8*	1150	1.40	1260	2.5	-21.4	-18.4	-35.2	13.2	7.4	4.6
9*	1100	0.75	1160	2.2	-6.0	-9.6	-28.4	13.2	7.4	10.5
10	1150	1.10	1850	2.4	-10.0	-8.8	-13.7	13.2	8.5	8.5
11*	1125	0.80	1160	2.3	-11.0	-9.2	-24.6	13.2	7.5	9.6
12	1200	1.05	2020	2.5	-11.3	-8.5	-13.6	13.2	8.8	9.1
13	1150	1.10	1860	2.5	-11.5	-8.2	-13.5	13.1	7.5	9.3
14*	1300	1.35	2360	3.4	-26.6	-8.7	-25.2	12.9	7.4	3.3
15*	1175	1.05	2140	2.4	-11.3	-8.2	-12.4	13.2	8.5	1.6
16*	1175	1.10	2250	2.5	-13.5	-8.9	-13.7	13.2	8.8	2.5
17*	1150	1.05	2070	2.4	-11.4	-12.6	-19.7	13.2	7.7	1.2
18*	1100	0.75	870	1.7	-8.0	-8.8	-28.7	13.2	7.5	10.5
19	1130	1.00	1670	2.4	-10.0	-5.5	-13.4	13.1	9.1	8.4
20	1100	1.15	1540	2.5	-8.0	-4.5	-11.6	13.2	8.6	7.8
21*	1130	1.25	1220	2.3	-17.6	3.4	67.8	12.8	7.8	2.3
22*	1100	1.05	1120	2.4	-9.0	-1.4	-30.8	13.1	7.4	6.5
23*	1100	1.25	1480	3.6	-25.5	3.6	36.7	13	7.5	1.8
24*	1150	0.70	1060	8.7	-7.0	-8.5	-28.5	13.2	9.6	8.8
25	1150	1.10	2160	2.5	-15.5	-4.2	10.3	13.1	8.8	8.4
26	1150	1.18	2340	2.5	-21.2	-4.5	13.5	13.2	8.7	8.3
27*	1250	1.05	2060	3.4	-15.0	-2.3	25.5	12.6	7.5	1.6
28*	1200	1.05	2150	2.8	-17.0	-3.3	21.6	12.8	7.5	1.8
29*	1100	1.10	1360	2.4	-7.5	-6.7	-14.7	13	8.8	9.0

この発明に係る誘電体セラミックは、ペロブスカイト構造のc軸/a軸比が1.003~1.010であり、結晶格子中のOH基量が1wt%以下のチタン酸バリウム系粉末を焼成して得られたものであり、好ましくは、原料としてのチタン酸バリウム系粉末は、最大粒子径が0.5μm以下、平均粒子径が0.1~0.3μmであり、また、好ましくは、上述のチタン酸バリウム系粉末は、1つの粉体粒子において、結晶性の低い部分と結晶性の高い部分とからなり、結晶性の低い部分の直径が粉体粒径の0.65未満であり、また、(誘電体セラミックの平均粒径)/(チタン酸バリウム系粉末の平均粒径)の比Rは、0.90~1.2の範囲内であって、セラミック焼結時に顕著な粒成長が生じていないことを特徴としている。

【0062】表4において試料番号に\*を付したものの、および表1において種類記号に\*を付したものは、この発明あるいは上述の好ましい範囲から外れたものである。

【0063】まず、表1に示す原料粉末A~Hのいずれかを用いて得られた、表4に示す試料1~17に関して、焼成後のセラミックを透過型電子顕微鏡で分析したところ、セラミック粒子の粒界近傍には、Reとしての

30

Gd、Dy、HoまたはErのような希土類元素が拡散してシェル部を形成し、セラミック粒子の中心部には、このような希土類元素が拡散していないコア部を形成していること、すなわち個々の粒子内で組成および結晶系が異なるコアシェル構造を示していることが確認された。

40

【0064】表1に示す原料粉末Aのように、ペロブスカイト構造のc軸/a軸比が1.003より小さいものを用いた場合、表4の試料1からわかるように、添加成分の反応性が良すぎるため、焼結したセラミックの粒子径が大きくなり、誘電率の温度特性が大きく、好ましくない。

【0065】表1に示す原料粉末Fのように、c軸/a軸比が1.010より大きなものを用いた場合、表4の試料15からわかるように、添加成分との反応性が悪く、平均寿命時間が短く、この実施例のように誘電体セラミック層を薄層にした場合の信頼性が悪く、好ましくない。

50

【0066】原料粉末のc軸/a軸比が1.003~1.010の範囲内およびOH基量が1wt%以下の範囲内であっても、表1に示す原料粉末Gのように、平均粒子径が0.3μmを超えたものを用いた場合、表4の試

料16からわかるように、平均寿命時間が比較的短く、誘電体セラミック層を薄層にした場合の信頼性が悪くなることがある。

【0067】また、同様に、原料粉末のc軸/a軸比およびOH基量が上述の各範囲内にあっても、表1に示す原料粉末Hのように、最大粒子径が $0.5\mu\text{m}$ を超えた場合にも、表4の試料17からわかるように、平均寿命時間が比較的短く、誘電体セラミック層を薄層にした場合の信頼性が悪くなることがある。

【0068】表1に示す原料粉末C、DおよびEのように、原料粉末のc軸/a軸比が $1.003\sim 1.010$ 、OH基量が $1\text{wt}\%$ 以下、最大粒子径が $0.5\mu\text{m}$ 以下、および平均粒径が $0.1\sim 0.3\mu\text{m}$ の各範囲内にあっても、表4の試料4、9および11からわかるように、粒径比Rが $0.90$ 未満の場合、および、試料8および14からわかるように、粒径比Rが $1.2$ を超える場合には、誘電率の温度変化が大きくなることがある。

【0069】これらに対して、表4の試料5、6、7、10、12および13では、誘電体セラミック層の厚みが $1\mu\text{m}$ と薄いにも関わらず、温度に対する静電容量の変化率が $-25^\circ\text{C}\sim +85^\circ\text{C}$ の範囲でJIS規格に規定するB特性を満足し、 $-55^\circ\text{C}\sim +125^\circ\text{C}$ での範囲内でEIA規格に規定するX7R特性を満足する。さらに、高温負荷試験での故障に至る時間は70時間以上と長く、また、 $1200^\circ\text{C}$ 以下の温度で焼成可能である。また、直流電圧印加時の静電容量変化も小さく、高い定格電圧を確保できる。

【0070】次に、表1に示す原料粉末I～Nのいずれかを用いて得られた、表4に示す試料18～29に関して、焼成後のセラミックを透過型電子顕微鏡で分析したところ、試料1～17のような個々のセラミック粒子内での組成および結晶系の不均一が認められず、一様な組成および結晶系を示していることが確認された。

【0071】表1に示す原料粉末Jのように、ペロブスカイト構造のc軸/a軸比が $1.003$ より小さいものを用いた場合、表4の試料22および23からわかるように、誘電率の温度特性が大きくなることがある。このことは、試料22と試料23とのそれぞれの粒径比Rを比較すればわかるように、焼成時の粒成長の度合いに関わらず生じている。

【0072】表1に示す原料粉末Lのように、c軸/a軸比が $1.010$ より大きなものを用いた場合、表4の試料27からわかるように、焼成温度を高くしても、誘電率の温度特性が悪く、平均寿命時間が短く、信頼性が悪く、好ましくない。

【0073】表1に示す原料粉末IおよびKのように、原料粉末のc軸/a軸比が $1.003\sim 1.010$ 、OH基量が $1\text{wt}\%$ 以下、最大粒子径が $0.5\mu\text{m}$ 以下、および平均粒径が $0.1\sim 0.3\mu\text{m}$ の各範囲内にあっても、表4の試料18および試料24からわかるように、

粒径比Rが $0.90$ 未満の場合、および、試料21からわかるように、粒径比Rが $1.2$ を超える場合には、誘電率の温度変化が大きくなることがある。

【0074】また、原料粉末のc軸/a軸比が $1.003\sim 1.010$ の範囲内およびOH基量が $1\text{wt}\%$ 以下の範囲内にあっても、表1に示す原料粉末Mのように、平均粒子径が $0.3\mu\text{m}$ を超えかつ最大粒子径が $0.5\mu\text{m}$ を超えたものを用いた場合、表4の試料28からわかるように、誘電率の温度特性が悪く、平均寿命時間が比較的短く、誘電体セラミック層を薄層にした場合の信頼性が悪くなることがある。

【0075】また、チタン酸バリウム系粉末の1つの粉体粒子において、結晶性の低い部分の直径比が粉体粒径の $0.65$ 未満である、表1に示す原料粉末Nを用いた場合、表4の試料29からわかるように、誘電率温度特性が悪くなることがある。

【0076】これらに対して、表4の試料19、20、25および26では、誘電体セラミック層の厚みが $1\mu\text{m}$ と薄いにも関わらず、温度に対する静電容量の変化率が $-25^\circ\text{C}\sim +85^\circ\text{C}$ の範囲でJIS規格に規定するB特性を満足し、 $-55^\circ\text{C}\sim +125^\circ\text{C}$ での範囲内でEIA規格に規定するX7R特性を満足する。さらに、高温負荷試験での故障に至る時間は70時間以上と長く、また、 $1200^\circ\text{C}$ 以下の温度で焼成可能である。また、直流電圧印加時の静電容量変化も小さく、高い定格電圧を確保できる。

【0077】このように、誘電体セラミックの複数の粒子が個々の粒子内で一様な組成および結晶系を示すもの、すなわちコアシェル構造でないものであっても、焼結時の粒成長を制御することにより、たとえば試料19、20、25および26のように、誘電率の温度特性が優れ、かつ信頼性も高い誘電体セラミックを得ることができる。

【0078】なお、上記実施例は、積層セラミック電子部品が積層セラミックコンデンサである場合についてのものであったが、製造方法がほとんど同じである多層セラミック基板などの他の積層セラミック電子部品の場合においても、同様の結果が得られることが確認されている。

【0079】

【発明の効果】この発明に係る誘電体セラミックによれば、原料となるチタン酸バリウム系粉末において、ペロブスカイト構造のc軸/a軸比および結晶格子中のOH基量、より好ましくは、さらに、最大粒子径、平均粒子径、結晶性に基づく粉体粒子の構造、および焼成時の粒子成長を制御することにより、誘電率の温度特性が良く、信頼性の高い誘電体材料とすることができる。

【0080】したがって、この誘電体セラミックを用いると、誘電率の温度特性が良く、信頼性が高い、高性能の積層セラミック電子部品を得ることができる。特に、

積層セラミックコンデンサのように、複数の誘電体セラミック層と複数の内部電極とを積層した構造の積層体を備える積層セラミック電子部品に適用されたときには、セラミック層の厚みが $1\mu\text{m}$ 程度あるいはそれ以下といった薄層の場合においても、誘電率の温度特性を安定させることができるので、積層セラミック電子部品の小型化および薄型化に有利である。

【0081】また、この誘電体セラミックは、これを得るため、還元性雰囲気中で焼成されても、還元されないもので、この誘電体セラミックを用いて、この発明に係る積層セラミック電子部品を構成すると、内部導体材料として卑金属であるニッケルおよびニッケル合金を用いることができるようになり、積層セラミックコンデンサのような積層セラミック電子部品のコストダウンを図ることができる。

【0082】この発明に係る誘電体セラミックによれば、コアシェル構造であるか否かに関わりなく、誘電率の温度特性および信頼性を良好なものとすることができる。したがって、コアシェル構造に頼らない場合には、温度特性や信頼性が添加成分の拡散状態に影響されないため、焼成条件による特性の変動を少なくすることがで

10

きる。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の一実施形態による積層セラミックコンデンサ1を示す断面図である。

【図2】この発明に係る誘電体セラミックを得るために用意されるチタン酸バリウム系粉末を撮影した透過型電子顕微鏡写真である。

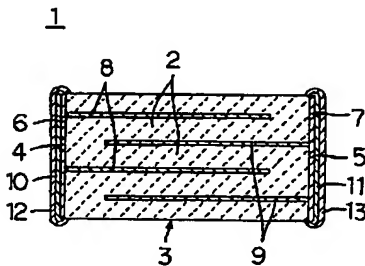
【図3】図2に示した電子顕微鏡写真の説明図である。

【符号の説明】

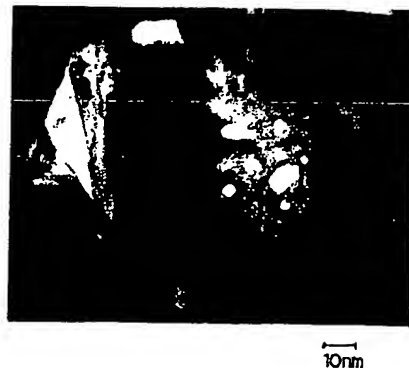
- 1 積層セラミックコンデンサ
- 2 誘電体セラミック層
- 3 積層体
- 4 第1の端面
- 5 第2の端面
- 6 第1の外部電極
- 7 第2の外部電極
- 8 第1の内部電極（内部導体）
- 9 第2の内部電極（内部導体）
- 21 結晶性の低い部分
- 23 結晶性の高い部分

20

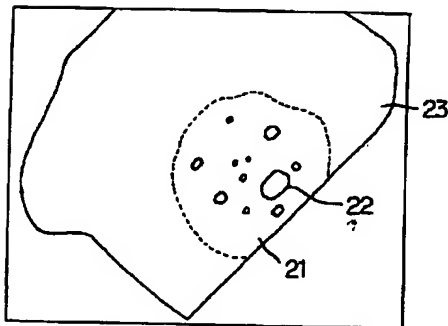
【図1】



【図2】



【図3】



BEST AVAILABLE COPY

フロントページの続き

(72)発明者 浜地 幸生

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式  
会社村田製作所内